Kondensationen

von

Amidoguanidin und Semikarbazid

mit

Chinonen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Willy Barlow

aus Rochdale (England).

München

Druck von Val. Höfling, Kapellenstrasse Nr. 3

1896.

Kondensationen

von

Amidoguanidin und Semikarbazid

mit

Chinonen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Willy Barlow

aus Rochdale (England).

München

Druck von Val. Höfling, Kapellenstrasse Nr. 3

1896.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534911_0058

Meiner lieben Mutter.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem verehrten Lehrer, Herrn Geheimrath Ritter Adolf v. Baeyer, sowie Herrn Prof. Joh. Thiele, unter dessen liebenswürdiger Leitung nachstehende Arbeit entstanden ist, meinen besten Dank auszusprechen.

Theoretischer Teil.

Guanazone.

Die Fähigkeit des Phenylhydrazins, sich mit Aldehyden und Ketonen unter Wasserabspaltung zu verbinden, ist lange bekannt. Bei Chinonen traten indes häufig Schwierigkeiten ein. So war es bis jetzt nicht möglich, Benzochinon mit Phenylhydrazin zu kondensieren, da der oxydierende Einfluss des Chinons schädlich wirkte und Derivate des Hydrochinons unter Stickstoffentwicklung gebildet wurden.

Das Amidoguanidin wie das Semikarbazid sind bekanntlich substituierte Hydrazine und besitzen als solche die Fähigkeit, sich mit Aldehyden und Ketonen, wie schon früher durch Thiele und dessen Schüler bewiesen wurde, unter Wasserabspaltung zu kondensieren. Nachdem nun sowohl das Amidoguanidin wie das Semikarbazid in saurer Lösung ziemlich beständig sind, so lag der Versuch nahe, ob mit Chinonen in analoger Weise eine Reaktion eintreten werde. Die Untersuchung ergab, dass dies sowohl bei Benzochinon wie bei α- und β-Naphtochinon als auch bei Chinonoximen der Fall ist.

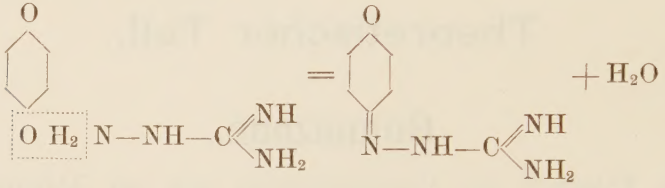
Im Laufe des vorigen Jahres erschien eine Arbeit von Pherson[1]), welcher unsymmetrische, monoalkylierte und monoacetylierte Derivate des Phenylhydrazines auf Benzochinon und auf α- und β-Naphtochinon einwirken liess. Diese Mitteilung war jedoch ohne Einwirkung auf nachstehende Arbeit, da dieselbe damals schon fast abgeschlossen war.

Das von Pherson erhaltene Kondensationsprodukt scheint sich ähnlich wie meine Semikarbazidverbindungen zu verhalten, da das Kondensationsprodukt keinen basischen Charakter zeigt, während die Amidoguanidinverbindungen bei der Kondensation Salze bilden. Auch bei der Reduktion verhält sich der Pherson'sche Körper anders.

1) Ber. Deutsch. Chem. Ges. 95, 2414.

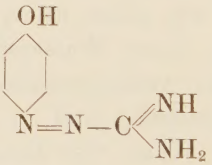
Um eine einfachere Nomenklatur herbeizuführen, dürfte es vielleicht am Platze sein, einen besonderen Namen für diese Verbindungen einzuführen. Nachdem nun Herr Stange für die Kondensationsprodukte des Semikarbazides analog dem Namen Hydrazon den Namen Semikarbazon eingeführt hat, möchte ich für die Amidoguanidinverbindungen den Namen Guanazone vorschlagen.

Die Reaktion bei der Einwirkung von Amidoguanidin auf Benzochinon verläuft nach folgender Gleichung:

I. 

Dieser Körper wurde in Form eines Nitrates erhalten, aus dessen wässrigen Lösung mittels Ammoniak das freie Benzochinonmonoguanazon fällt.

Es fragt sich nun, ob demselben obige Formel, wonach der Körper als ein einfaches Benzochinonmonoguanazon aufzufassen wäre, zukommt, oder ob folgende Formel

II. 

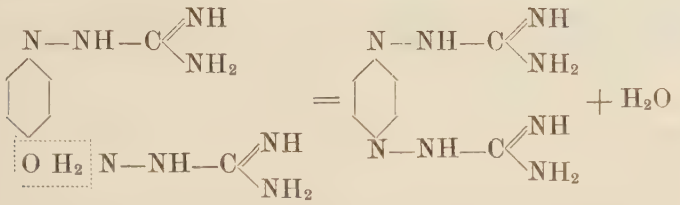
die richtige ist, nach welcher er als eine Oxyazo-Verbindung aufzufassen wäre.

Um zu entscheiden, welche Formel für den Körper aufzustellen sei, wurden vor allem Spaltungsversuche angestellt.

Bei der Behandlung mit Zinkstaub und Salzsäure oder mit Zinnchlorür und Salzsäure trat keine Spaltung ein, sondern ich erhielt ein salzsaures dihydriertes Reduktionsprodukt, welches durch Oxydationsmittel leicht wieder in den ursprünglichen Körper übergeführt werden kann. Anders verhält sich das Kondensationsprodukt bei der Einwirkung von Alkali. Kocht man dasselbe längere Zeit mit konzentrierter Alkalilauge, so tritt die gewünschte Spaltung ein. Der Amidoguanidinrest wird als Ammoniak Kohlensäure und Stickstoff abgespalten und Phenol resultiert als Spaltungsprodukt.

Am leichtesten würde sich die Bildung von Phenol nach Formel II erklären, wenn man die Oxyazoform für diesen Körper annehmen würde.

Für die Formel I, wonach der Körper als ein Benzochinonmonoguanazon aufzufassen wäre, spricht die Thatsache, dass Amidoguanidinnitrat nochmals auf ein bereits gebildetes Benzochinonmonoguanazon einwirken kann. Die Kondensation wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:



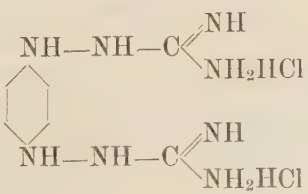
Dieser Körper ist unbedingt als ein Diguanazon des Benzochinons aufzufassen. Das Benzochinondiguanazon entsteht schon teilweise, wenn man auf ein Molekül Benzochinon ein Molekül Amidoguanidinnitrat einwirken lässt, neben Benzochinonmonoguanazon. Fast ausschliesslich bildet es sich bei der Einwirkung von zwei Molekülen Amidoguanidinnitrat auf Molekül Chinon.

Eine Kondensation mit Hydrochinon und Amidoguanidinnitrat liess sich nicht bewerkstelligen, welche das oben erwähnte Dihydrobenzochinonmonoguanazon hätte ergeben können, welches aber durch Reduktion des Monoguanazons erhalten wurde. Ebensowenig war es möglich, eine Kondensation mit dem reduzierten Monoguanazone herbeizuführen. Erst nachdem sich dasselbe wieder oxydiert hatte, trat eine Kondensation ein.

Es ist daher die Annahme berechtigt, dass eine Kondensation nur möglich ist, wenn der Chinonsauerstoff als solcher und nicht in Form des Hydroxyls vorhanden ist.

Aus diesem Grunde ist dem Monokondensationsprodukt die Formel eines Benzochinonmonoguanazones zu geben.

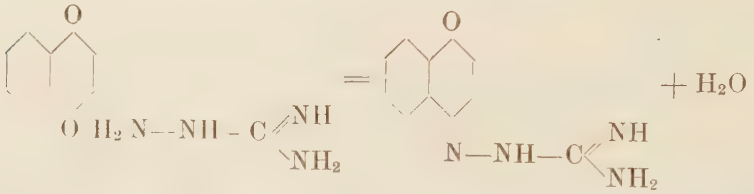
Auch das Diguanazon liefert bei der Reduktion mittels Zinnchlorür und Salzsäure ein dihydriertes salzsaures Reduktionsprodukt von der Formel:



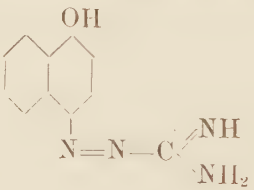
Lässt man auf dieses Dihydrobenzochinondiguanazonchlorhydrat Oxydationsmittel einwirken, so entsteht keine Disazoverbindung, sondern man erhält das Benzochinondiguanazonchlorhydrat zurück.

Spaltet man das Benzochinondiguanazon mittels konzentrierter Alkalilauge, so wird ein Amidoguanidinrest völlig abgespalten, der andere bis auf die Hydrazingruppe, und als Spaltungsprodukt resultiert Phenylhydrazin.

Ein ganz ähnliches Verhalten, wie das Benzochinon gegen Amidoguanidin zeigt das α-Naphtochinon. Die Reaktion verläuft analog.



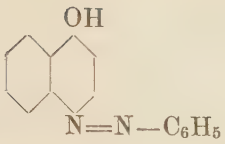
Für das α-Naphtochinonmonoguanazon lassen sich ebenfalls zwei Formeln aufstellen, nämlich die obige, wie auch die Oxyazo-Formel



Für diesen Körper dürfte sich die letzte Formel wohl besser empfehlen, denn bei der Einwirkung von konzentriertem Ätzkali zerfällt das α-Naphtochinonmonoguanazon analog wie das Chinonmonoguanazon unter Entwicklung von Ammoniak und Kohlensäure und es resultiert als Spaltungsprodukt α-Naphtol. Für diese Spaltung ist natürlich die Annahme der Oxyazoformel die bequemste. Ferner ist noch ins Auge zu fassen, dass es nicht gelang, das α-Naphtochinondiguanazon auf demselben Wege dazustellen, wie das Benzochinondiguanazon, nämlich durch abermaliges Einwirken von Amidoguanidinnitrat auf bereits gebildetes α-Naphtochinonmonoguanazon.

Auch dieser Umstand würde darauf hinweisen, dass der Körper keinen Chinon-Sauerstoff, sondern eine Hydroxylgruppe enthält.

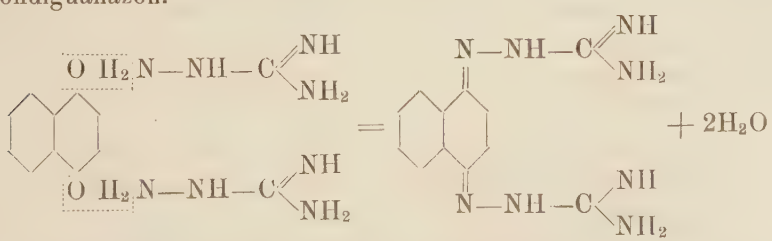
Ähnlich wie das α-Naphtochinonmonoguanazon verhält sich das Benzolazo-α-Naphtol



Es handelt sich ja bekanntlich bei diesem Körper darum, ob er als ein Chinonderivat oder gemäss seines Namens als Azokörper aufzufassen ist. Ich habe daher auf diesen Körper unter denselben Verhältnissen Amidoguanidinnitrat einwirken lassen, jedoch mit negativem Resultate. Es ist daher anzunehmen, dass der Körper eine Hydroxylgruppe enthält und als Azokörper aufzufassen ist.

Zu Gunsten der Guanazonformel kann vielleicht erwähnt werden, dass die Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure ein Dihydro-α-Naphtochinonmonoguanazon liefert. Nach der Guanazonformel würden bei der Reduktion einfach die beiden Doppelbindungen zwischen Stickstoff und Kohlenstoff einerseits und zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff andrerseist gesprengt und Wasserstoff angelagert. Nach der Oxyazoform müsste jedoch die Doppelbindung zwischen zwei Stickstoffatomen gelöst werden, wodurch jedenfalls eine Abspaltung leichter eintreten könnte. Auch ist aus der Analogie mit dem Dihydrobenzochinondiguanazon, bei welchem jedenfalls die zwei Doppelbindungen zwischen Stickstoff und Kohlenstoff bei der Reduktion gelöst wurden, zu schliessen, dass es auch hier der Fall ist.

Lässt man auch ein Molekül α-Naphtochinon gleichzeitig zwei Moleküle Amidoguanidinnitrat einwirken, so entsteht das α-Naphtochinondiguanazon.

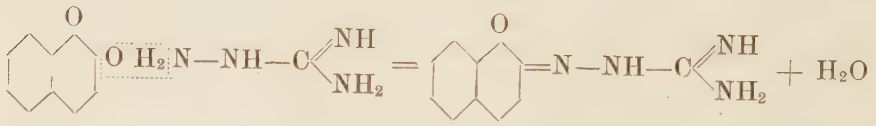


Dieser Körper entsteht nur in geringem Masse, während sich der Hauptsache nach das Monoguanazon des α-Naphtochinons bildet.

Bei der Spaltung des α-Naphtochinondiguanazons erwartete ich analog, wie bei dem Benzochinondiguanazon Phenylhydrazin als Spaltungsprodukt resultiert, α-Naphtylhydrazin zu erhalten. Es bildete sich auch eine geringe Menge Substanz, die aus der alkalischen Lösung in den Äther ging. Dieselbe konnte aber keineswegs mit

Sicherheit als Naphtylhydrazin identifiziert werden. Der Hauptsache nach erhielt ich bei der Spaltung Naphtalin, wofür natürlich keine Erklärung gegeben werden kann. Eine Verunreinigung der angewandten Substanz durch Naphtalin ist unmöglich, da die Analyse die entsprechenden Resultate lieferte.

Für das β-Naphtochinonmonoguanazon ist die Reaktionsgleichung natürlich analog der des α-Naphtochinons



Dieser Körper verhält sich jedoch gegen Alkalien ganz anders. Während sich das α-Naphtochinonmonoguanazon ziemlich leicht in Alkalien löst, ist dies beim β-Naphtochinonmonoguanazon durchaus nicht der Fall.

Bekanntlich besteht auch bei den Kondensationsprodukten von α- und β-Naphtochinon mit Phenylhydrazin derselbe Unterschied; es wird dieser Unterschied damit erklärt, dass man dem α-Naphtochinon als p-Derivat die Oxyazo-Formel gibt, während man das β-Naphtochinon als Orthoderivat, als ein reines Chinonderivat betrachtet.

Analog wäre daraus der Schluss zu ziehen, dass die Guanazone sich ebenso verhalten. Wenn nun, wie oben erwähnt, gewisse Gründe dafür sprechen, dem α-Naphtochinonmonoguanazon die Oxyazo-Formel zu geben, so bin ich der Ansicht, dass das β-Naphtochinonmonoguanazon nicht unbedingt als reines Chinonderivat aufzufassen ist, sondern dass es sich viel mehr empfiehlt, die Oxyazo-Formel anzunehmen als die Guanazon-Formel.

Vor allem möchte ich darauf hinweisen, dass es mir unmöglich war, Diderivat darzustellen. Es wurde dies sowohl dadurch versucht, dass ich auf bereits gebildetes β-Naphtochinonmonoguanazonnitrat nochmals Amidoguanidinnitrat einwirken liess, als auch dadurch, dass ich ein Molekül β-Naphtochinon gleichzeitig mit zwei Molekülen Amidoguanidinnitrat zu kondensieren versuchte, was ja beim α-Naphtochinon zu dem gewünschten Resultate geführt hatte. Dies könnte als Argument für eine vorhandene Hydroxylgruppe dienen.

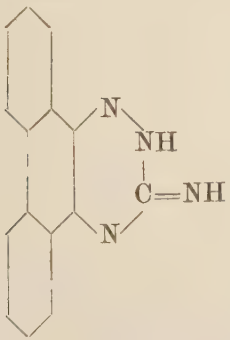
Ferner wurde bei der Spaltung Folgendes beobachtet: Kocht man das in Alkalilösung fein verteilte β-Naphtochinonmonoguanazon, so entweicht Ammoniak und es tritt unter Zersetzung Lösung ein. Hiebei bildet sich folgender Körper, der zuerst als Kalisalz erhalten wurde:

Für die Bildung dieses Körpers gibt die Oxyazoformel leicht den gewünschten Aufschluss; würde man aber die Guanazonformel annehmen, so müsste man unbedingt glauben, dass durch das Kochen mit Ätzkali eine Umlagerung des Imidwasserstoffs erfolgt sei. Zu Gunsten der Oxyazoformel lässt sich ferner noch anführen, dass neben der Bildung des oben erwähnten neuen Körpers α-Naphtol entstanden war, wenn auch nur in geringem Masse.

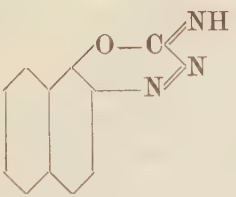
Die Bildung von α-Naphtol ist beweisend dafür, dass das Amidoguanidin in β-Stellung reagiert hat.

Das Spaltungsprodukt zeigt saure Eigenschaften, denn es gelang nicht mit Säuren Salze zu erhalten, wogegen sich leicht ein Kali- und Natron-, wie auch ein Baryt- und Silbersalz bildete.

Ich möchte an dieser Stelle darauf hinweisen, dass Herr Bihan[1]) schon früher Amidoguanidinnitrat auf Phenanthrenchinon hat einwirken lassen und hiebei sofort eine Ringschliessung eingetreten ist, während es ihm nicht gelang, ein normales Monoguanazon zu erhalten. Es ist hiebei ja ins Auge zu fassen, dass Phenanthrenchinon mehr als Diketon reagiert. Die Fähigkeit jedoch, zu Hydrochinon reduziert zu werden, spricht auch für den Chinoncharakter. Es ist nun doch sehr merkwürdig, dass beim β-Naphtochinon, wenn auch nicht gleich, so doch durch Kochen mit Alkalien die Ringschliessung nicht in demselben Sinne vor sich geht, wie beim Phenanthrenchinon, nachdem sich doch die beiden Sauerstoffatome in beiden Fällen in Orthostellung zu einander befinden.



mit Phenanthrenchinon

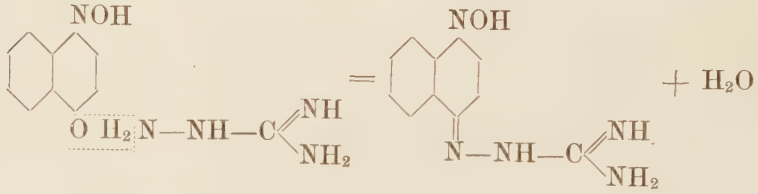


mit β-Naphtochinon

1) Dissertation 1894. München.

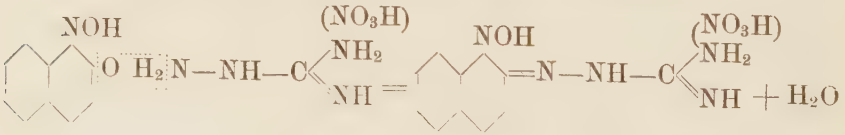
Dass die Ringschliessung nicht in demselben Sinne vor sich geht, kann ebenfalls als Beweis dafür dienen, dass dem β-Naphtochinonmonoguanazon die Oxyazo-Formel zu geben ist.

Das Chinonoxim reagiert gleichfalls mit Amidoguanidinnitrat unter Bildung eines Chinonoximguanazons. Die Reaktion muss nach folgender Gleichung verlaufen:



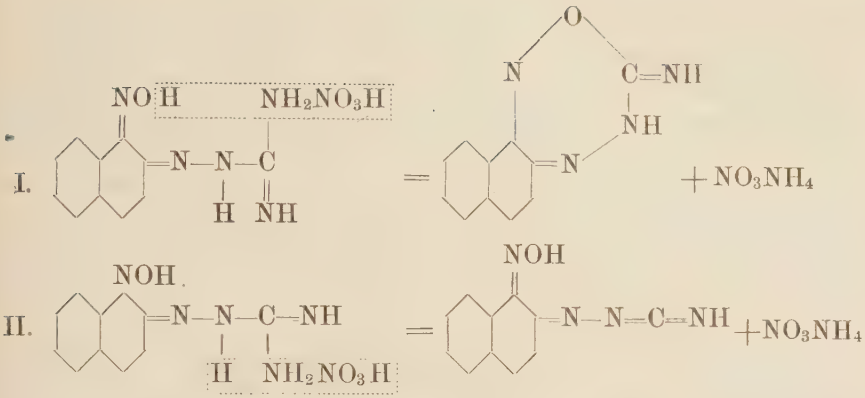
Leider kann ich für diese Formel keinen analytischen Beweis beibringen. Es ist nur ein Analogieschluss mit der Semikarbazidverbindung, welche später erwähnt werden wird. Dass eine Kondensation eingetreten, ist sicher und sind hiefür der veränderte Schmelzpunkt wie das Verhalten der Substanz beweisend. Das Kondensationsprodukt verschmiert aber in dem Masse leicht und ist beim Umkrystallieren zersetzlich, so dass keine übereinstimmenden Analysen erhalten werden konnten.

Interessante Resultate ergab aber das α-Nitroso-β-Naphtol. Die Reaktion verläuft unter Wasseraustritt folgendermassen:



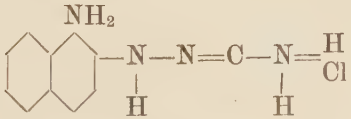
Ich erhielt diesen Körper in Form des Nitrates, welches als normales Nitrat des α-Nitroso-β-Naphtolguanazones aufzufassen ist. Das freie Guanazon konnte nicht dargestellt werden, da es durch Zusatz von Ammoniak zu der alkoholischen Lösung des Nitrates nicht ausfiel und beim Eindunsten Zersetzung eintrat.

Kocht man das α-Nitroso-β-Naphtolguanazonnitrat mit Wasser, so löst sich dasselbe beim Erwärmen auf, fällt aber momentan in der Hitze wieder aus. Hiebei tritt Spaltung ein; der abfiltrierte Körper hat einen Schmelzpunkt, der ca. um 100° höher liegt als der des α-Nitroso-β-Naphtolguanazonnitrates. Es zeigte sich, dass Ammoniumnitrat abgespalten war. Für diese Reaktion lassen sich zwei Formeln aufstellen



Keiner dieser beiden Formeln entspricht eigentlich das Verhalten des Körpers.

Gegen die Formel I sprechen vor allem die angestellten Reduktionsversuche. Während nämlich beim Benzochinon dem α- und β-Naphtochinonguanazon bei der Reduktion nur Wasserstoffatome angelagert wurden, wurde in diesem Falle der Sauerstoff eliminiert. Es geht die Reduktion äusserst leicht vor sich und ist daher wohl kaum die Annahme eines Ringes berechtigt. Die Reduktion würde sich nach Formel II leichter erklären lassen und würde dem salzsauren Reduktionsprodukte demnach folgende Formel zukommen:



Diese Formel, wonach der Körper ein Derivat des Cyanamids wäre, würde eine Erklärung dafür geben, dass derselbe gleich dem Cyanamid selbst basisch und sauer zugleich reagiert, indem er mit Salz und Salpetersäure unbeständige Salze liefert, desgleichen aber ein Kalium und Silbersalz.

Beide Formeln sind aber hinfällig, wenn man bedenkt, dass der Körper gegen Permanganat äusserst beständig ist. Auch die Beständigkeit gegen Alkalilauge lässt sich nicht damit vereinbaren.

Um einen Abbau des Moleküls zu bewirken, wurde der Körper mit konzentriertem Ätzkali erhitzt. Erst nach 24stündigem Kochen mit Kalilauge 1 : 1 entwich kein Ammoniak mehr und war die Spaltung eingetreten. Aus der alkalischen Lösung geht das Spaltungsprodukt in den Äther. Es hat einen naphtolartigen Geruch, konnte aber leider

nicht identifiziert werden. Nach der Analogie mit Benzochinondiguanazon hätte man hier α-Amido-β-Naphtylhydrazin erwarten sollen.

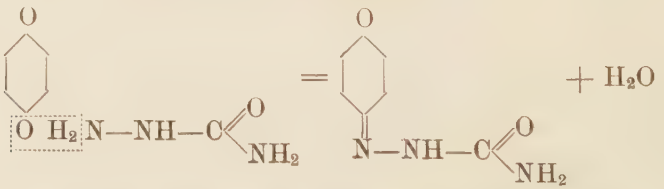
Lässt man das oben erwähnte salzsaure Reduktionsprodukt in feuchtem Zustande an der Luft liegen oder gibt man zu seiner Lösung Ammoniak — am besten ist Eisenchlorid, da dieses fällend wirkt —, so erhält man einen Körper, der zwei Wasserstoffatome weniger enthält als das Reduktionsprodukt. Über die Konstitution dieses Körpers herrscht ebensowenig Klarheit als über den anderen, aus welchem er entstanden ist. Auch er liefert mit konzentrierten Säuren Salze, sowie ein explosives Silbersalz.

Die Hoffnung, mittels Alkalilauge hier eine Spaltung herbeizuführen, welche ein identifizierbares Spaltungsprodukt liefern würde, erwies sich als eitel. Analog dem oben erwähnten Körper konnte die alkalische Lösung ausgeäthert werden; nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb eine fäkalartig riechende Schmiere. Es war daher auch diesmal unmöglich, ein Beweismittel für die Konstitution des Körpers zu erhalten.

Vielleicht gelingt es später, eine Aufklärung über die Konstitution obiger Körper zu erhalten durch Versuche, β-Nitroso-α-Naphtol mit Amidoguanidinnitrat zu kondensieren und zu spalten.

Semikarbazone.

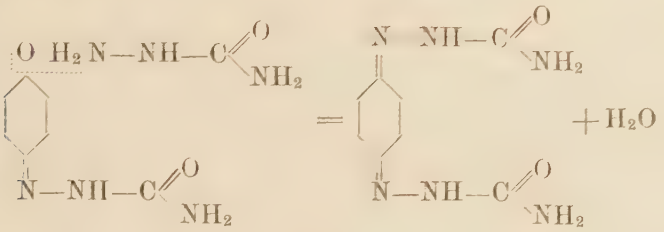
Die Semikarbazone verhalten sich in theoretischer Beziehung fast genau so, wie Guanazone. Die Reaktion zwischen Benzochinon und salzsaurem Semikarbazid verläuft analog.



Es bildete sich hiebei nicht das Chlorhydrat, sondern das freie Benzochinonmonosemikarbazon, obwohl salzsaures Semikarbazid zur Verwendung gelangte. Die Semikarbazone bilden überhaupt sehr schwer Salze und sind dieselben äusserst unbeständig.

Bemerkenswert ist noch, dass man bei der Kondensation kein Natriumazetat zufügen darf, wie dies häufig beim Kondensieren mit salzsaurem Semikarbazid geschieht, da hiebei jedesmal Verschmierung eintritt, während ohne diesen Zusatz die Kondensation glatt verläuft.

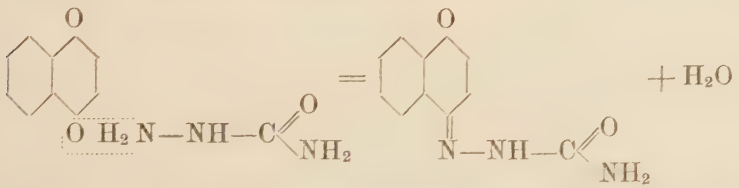
Spaltet man das Chinonmonosemikarbazon mit Atzkali so bildet sich ohne Schwierigkeiten Phenol, was wieder ein Beweis dafür wäre, dem Körper die Oxyazoformel zu geben. Für die Semikarbazonformel spricht aber die nochmalige Fähigkeit des Körpers, sich mit einem weiteren Molekül salzsaurem Semikarbazid zu verbinden. Auch hiebei wird kein Chlorhydrat gebildet, sondern es entsteht direkt das **Benzochinondisemikarbazon.**



Am besten bildet sich das Benzochinondisemikarbazon bei gleichzeitiger Einwirkung zweier Moleküle salzsauren Semikarbazids auf ein Molekül Benzochinon.

Das Benzochinondisemikarbazon spaltet beim Erhitzen sehr leicht und liefert analog dem Benzochinondiguanazon Phenylhydrazin.

α-Naphtochinon und Semikarbazid liefern analog der Amidoguanidinverbindung ein Monokondensationsprodukt.

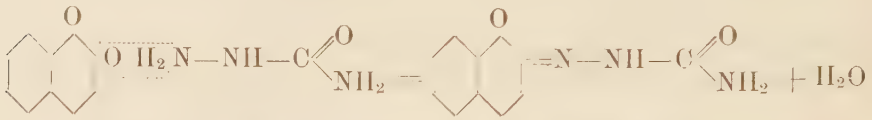


Diesem α-Naphtochinonmonosemikarbazon dürfte wohl die Oxyazoformel zukommen, denn seine Spaltung liefert quantitativ α-Naphtol. Auch spricht noch für die Formel der Umstand, dass es nicht gelang, ein Disemikarbazon darzustellen. Bei dem Amidoguanidin war es wenigstens möglich, durch gleichzeitige Einwirkung von zwei Molekülen Amidoguanidinnitrat auf ein Molekül α-Naphtochinon das Diguanazon zu erhalten. Dieser Weg schlug aber beim Semikarbazon fehl. Ebensowenig war es möglich, in das α-Naphtochinonmonosemikarbazon eine zweite Semikarbezidgruppe einzuführen.

Es ist dies sehr zu bedauern; denn nachdem die Semikarbazone sich viel leichter spalten lassen als die Guanazone, so hatte ich gehofft, einen sicheren Aufschluss über das Spaltungsprodukt zu erhalten.

nachdem es nicht gelungen war, beim α-Naphtochinondiguanazon dasselbe mit Bestimmtheit festzustellen.

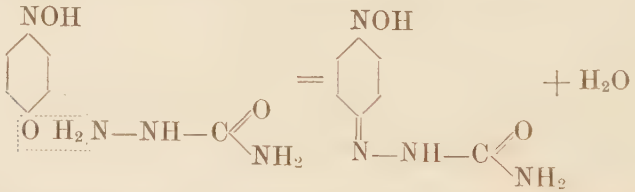
Ganz anders in seinem Verhalten als das Guanazon ist das Semikarbazon des β-Naphtochinon.



Dasselbe ist, wie alle Semikarbazone, äusserst leicht in Alkalien löslich, ferner verläuft seine Spaltung ganz anders als bei dem analogen Guanazon. Erhitzt man nämlich das β-Naphtochinonmonosemikarbazon mit konzentrierter Alkalilauge, so bildet sich glatt α-Naphtol, während, wie schon früher erwähnt, das Guanazon eine komplizierte Verbindung lieferte. Eine Diverbindung war ebensowenig beim Semikarbazid wie beim Amidoguanidin zu erhalten.

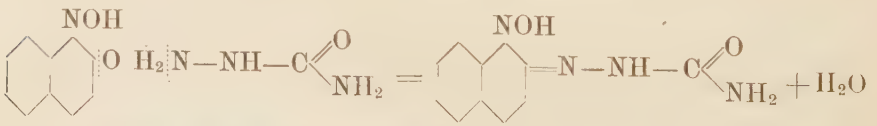
Für den Eintritt des Semikarbazides in β-Spaltung ist die Bildung von α-Naphtol beweisend.

Während es mir nicht möglich war, bei dem Amidoguanidin eine bestimmte Formel für das Kondensationsprodukt aus Amidoguanidinnitrat und Chinonoxim aufzustellen, so gelang mir dies beim Semikarbazide.



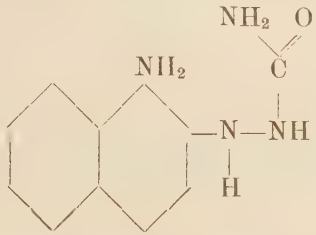
Die Verbindung ist viel beständiger als das analoge Guanazon und lieferte die Analyse das gewünschte Resultat.

Kondensiert man α-Nitroso-β-Naphtol mit salzsaurem Semikarbazid, so entsteht glatt das gewünschte Semikarbazon.

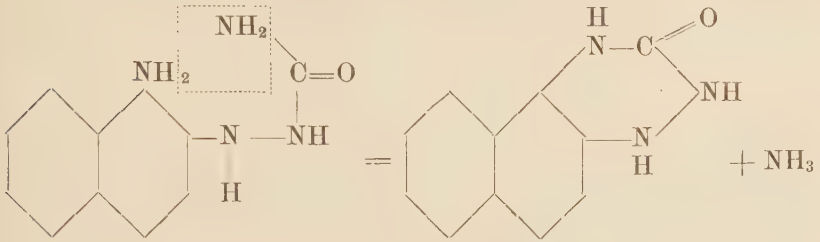


Dieses ist das einzige Semikarbazon, welches ein ziemlich beständiges Chlorhydrat liefert. Reduziert man die alkoholische Lösung unter Zusatz von Salzsäure mittels Zinnchlorür, so entsteht ein farbloser Körper. Es ist hiebei anzunehmen, dass die Reaktion in zwei Phasen verläuft, dass nämlich zuerst die Nitrosogruppe reduziert wird

und die vorhandene Stickstoffkohlenstoffdoppelbindung durch Wasserstoffanlagerung gesprengt wird. Es würde demnach intermediär folgender Körper entstehen:



Dieser Körper spaltet darnach Ammoniak ab und es resultiert:



Merkwürdig beständig zeigte sich der Körper gegen Oxydationsmittel. Spaltungsversuche, die sowohl mit dem Semikarbazon als auch mit diesem Körper angestellt wurden, lieferten ebensowenig Resultate wie bei dem Amidoguanidin.

Ich möchte hiebei noch erwähnen, dass die sämtlichen dargestellten Semikarbazone in Natron- oder Kalilauge leicht löslich sind und beim Aussäuern unverändert ausfallen. Erst durch längeres Kochen tritt Spaltung ein. Herr Stange hat die drei Nitrobenzaldehydverbindungen des Semikarbazoides dargestellt und gefunden, dass dieselben auch nach mehrtägigem Kochen mit Natronlauge nicht zersetzt werden. Ähnlich, wenn auch nicht in demselben Masse beständig, verhält sich ja das α-Nitroso-β-Naphtolsemikarbazon.

Die oben erwähnte Beständigkeit gegen Natronlauge kann als ein Beweis dafür angesehen werden, dass die Semikarbazone keine Oxyazokörper sind, da bekanntlich Körper mit der Gruppe N N - C O $\backslash NH_2$ wie z. B. Azodikarbonamid sehr leicht schon in der Kälte von Natronlauge zersetzt werden.

Vergeblich waren die Versuche, Fluorescein und Naphtazarin mit Amidoguanidin oder Semikarbazid zu kondensieren, obwohl diese beiden Körper unbedingt Chinonsauerstoffe enthalten.

Experimenteller Teil.

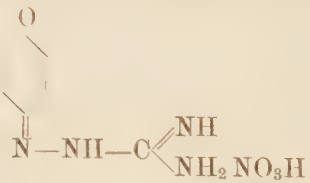
Guanazone.

Kondensation von einem Molekül Amidoguanidin auf ein Molekül Benzochinon.

Man löst ein Molekül Chinon[1]) (108 Mol.) am Rückflusskühler in Alkohol, wobei ein allzu grosser Überschuss des Lösungsmittels zu vermeiden ist, und lässt zu dieser Lösung eine Lösung von einem Molekül Amidoguanidinnitrat[2]) (137 Mol.) in drei Teilen Wasser, der man einige Tropfen reiner Salpetersäure zugefügt hat, einfliessen. Es entsteht eine schwache Gasentwicklung und die gelbe Farbe der Chinonlösung schlägt in Rot um. Erhitzt man einige Zeit fort, so beginnt die Flüssigkeit heftig zu stossen und es scheidet sich ein gelber Körper ab. Zur vollkommenen Ausscheidung des Niederschlags lässt man erkalten.

Der Niederschlag besteht neben geringen Mengen eines Dikondensationsproduktes aus fast reinem

Benzochinonmonoguanazonnitrat.



Das zur Verwendung gelangende Chinon muss frisch mit Wasserdampf destilliert sein, da sonst sehr leicht Verschmierung eintritt. Die Ausbeute ist dann nahezu quantitativ.

1) Das Chinon wurde durch Oxydation von käuflichem Hydrochinon dargestellt nach der Vorschrift von Nietzki, Ber. 19, 1478.

2) Das Amidoguanidinnitrat wurde nach Thiele, Ann. 270, 23 durch Reduktion von Nitroguanidin dargestellt, später erhielt ich es käuflich.

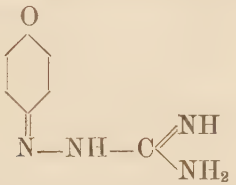
Das Benzochinonmonoguanazonnitrat löst sich sehr leicht in heissem Wasser auf und scheidet sich beim Erkalten in feinen orangegelben Nadeln ab. Wenig löslich in Sprit, unlöslich in Äther. Es schmilzt unter vorheriger Zersetzung bei ca. 186°.

Die Analyse ergab:

0,1492 g Substanz gaben 40,0 ccm N; t = 10°; B = 727.

Berechnet für $C_7N_4H_8ONO_3H$:	Gefunden:
N = 30,83 %	30,69 %

Benzochinonmonoguanazon.



Versetzt man eine Lösung des Nitrates mit Ammoniak, so scheidet sich das freie Benzochinonmonoguanazon in feinen kirschroten Nadeln ab. Löslich in heissem Wasser, sehr wenig löslich in Sprit und Äther; es besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt: bei ca. 208° beginnt es sich zu zersetzen und schmilzt zwischen 212 und 215°.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1390 g Substanz gaben 0,2614 g CO_2 und 0,0629 g H_2O.

0,1221 g Substanz gaben 37,7 ccm N; t = 13°; B = 713.

Berechnet für $C_7N_4H_8O$:	Gefunden:
C = 51,22	51,29
H = 4,87	5,02
N = 34,14	34,19

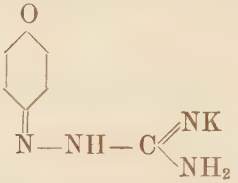
Benzochinonmonoguanazonchlorhydrat.

Versetzt man eine Lösung des Benzochinonmonoguanazons mit einigen Tropfen Salzsäure, so entsteht das Chlorhydrat. Dasselbe ist wegen seiner leichten Löslichkeit nur schwer zu erhalten, da beim Eindunsten der Lösung im Vakuum über Schwefelsäure und Natronkalk sehr leicht Verschmierung eintritt. Nur mit ganz reinem Ausgangsmaterial gelang es, wenige rotgelbe Krystalle zu erhalten. Schmelzpunkt unscharf 173°. Wiederholte Versuche, das Chlorhydrat durch Kondensation von salzsaurem Amidoguanidin mit Chinon zu erhalten, führten zu keinem Resultate.

Benzochinonmonoguanazonpikrat.

Durch Zusatz einer wässrigen Pikrinsäurelösung zu einer Lösung des Benzochinonguanazons fällt ein gelbes Pikrat flockig aus. Dasselbe ist schwer löslich in Wasser und Alkohol. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser waren es feine Nadeln, die bei 232° unter vorhergegangener Zersetzung schmelzen.

Benzochinonmonoguanazonkalium.



Löst man das Benzochinonmonoguanazon vorsichtig auf dem Wasserbade in verdünnter Kalilauge — bei höherer Temperatur tritt Zersetzung ein —, so scheiden sich beim Erkalten goldgelbe Blättchen des Kalisalzes ab. Dasselbe muss sofort im Vakuum getrocknet werden, da es sich beim Liegen an der Luft rot färbt und Wasser anzieht.

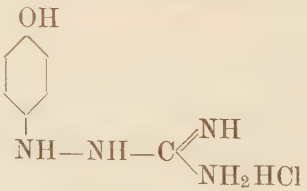
Analyse:

0,1146 g Substanz gaben 0,0487 g K_2SO_4.

Berechnet für $C_7N_4OH_2K$:	Gefunden:
K = 19,30	19,04

Durch Silbernitrat entsteht in der Lösung des Benzochinonmonoguanazons eine rote Fällung, doch wird das Silbersalz sofort schon in der Kälte reduziert; in der Hitze erhielt ich wiederholt Silberspiegel.

Dihydrobenzochinonmonoguanazon-Chlorhydrat.



Reduziert man das Benzochinonmonoguanazon mit Zinnchlorür und Salzsäure oder mit Zink und Salzsäure, so scheidet sich beim Eindunsten im Vakuum über Schwefelsäure ein farbloser Körper ab. Derselbe wurde aus kaltem Wasser umkrystallisiert und mit salzsäurehaltigem Alkohol gewaschen, da er sich sowohl beim Erwärmen als auch im feuchten Zustande an der Luft oxydierte. Sp. 208°.

Analyse:

0,1702 g Substanz gaben 0,2601 g CO_2 und 0,0961 g H_2O.
0,1926 g Substanz gaben 47,8 ccm N; t = 8°; B = 710.
0,3740 g Substanz gaben 0,2626 AgCl.

Berechnet für $C_7N_4OH_{10}HCl$:	Gefunden:
C = 41,48	41,67
H = 5,43	6,27
N = 27,65	27,98
Cl = 17,53	17,55

Hydrochinon mit Amidoguanidin zu kondensieren, was ja zu dem gleichen Resultat hätte führen sollen, gelang nicht.

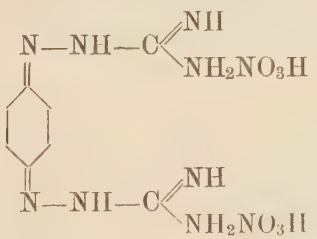
Spaltung.

Erhitzt man das Benzochinonmonoguanazon mit der fünfzigfachen Menge Kalilauge 1:3, so entwickelt sich Ammoniak. Die rote Farbe der Lösung verschwindet allmählich und es tritt eine schmutzigbraune Farbe dafür auf. Nach ca. 2 Stunden ist die Reaktion beendet. Nach dem Ansäuern wurde Wasserdampf durchgeblasen und das in der Vorlage aufgefangene Phenol als Bromphenol identifiziert.

Kondensation von zwei Molekülen Amidoguanidin auf ein Molekül Benzochinon.

Kondensiert man genau in derselben Weise wie bei einem Molekül, nur mit dem einen Unterschiede, dass man zu der Chinonlösung zwei Moleküle Amidoguanidinnitrat in wässeriger Lösung einfliessen lässt, so scheidet sich nach dem Erhitzen durch doppelten Wasseraustritt folgender Körper ab:

Benzochinondiguanazonnitrat.



Dieses Dinitrat ist in Wasser schwerer löslich als das Mononitrat, weshalb die beiden leicht zu trennen sind. Es krystallisiert in schönen,

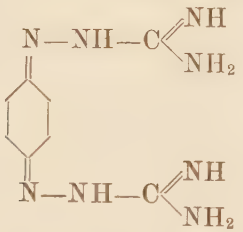
hellgelben Nadeln, die bei 280° noch nicht schmelzen. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Analyse:

0,1560 g Substanz gaben 59,0 ccm N; t = 22°; B = 721.

Berechnet für $C_8N_8H_{12}2NO_3H$:	Gefunden:
N = 40,46	40,58

Benzochinondiguanazon.



Fügt man zu einer Lösung des Dinitrates Ammoniak, so fällt das freie Benzochinondiguanazon aus. Dasselbe bildet etwas dunkler gefärbte kirschrote Nadeln als das Benzochinonmonoguanazon. Es schmilzt unter vorhergegangener Zersetzung bei ca. 250°.

Analyse:

0,1401 g Substanz gaben 0,2234 g CO_2 und 0,0706 g H_2O.

0,1323 g Substanz gaben 62,4 ccm N; t = 22°; B = 724.

Berechnet für $C_8N_8H_{12}$:	Gefunden:
C = 43,63	43,49
H = 5,45	5,60
N = 50,90	50,64

Benzochinondiguanazonchlorhydrat.

Versetzt man eine heisse, konzentrierte Lösung des Diguanazons mit etwas Salzsäure und schüttelt fleissig um, so scheidet sich beim Erkalten des Dichlorhydrat in feinen wasserlöslichen Nadeln ab. Sp. noch nicht bei 280°.

Analyse:

0,2737 g Substanz gaben 0,2656 g Ag Cl.

Berechnet für $C_8N_8H_{12}2HCl$:	Gefunden:
Cl = 24,23	24,01

In gleicher Weise liefert das Benzochinondiguanazon leicht ein schwerlösliches, gelbliches Sulfat, welches bei 280° noch nicht schmilzt;

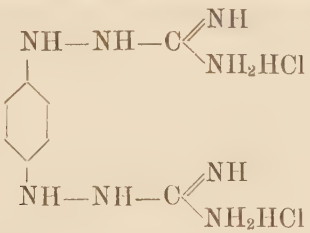
während das Monoguanazon nur schwer beim Eindunsten im Vakuum ein Sulfat liefert, da auch hiebei, wie schon früher beim Monoguanazonchlorhydrat erwähnt wurde, leicht Verschmierung eintritt.

Benzochinondiguanazonpikrat.

Durch Zusatz von Pikrinsäurelösung zu dem Diguanazon fällt analog wie bei dem Monoguanazon ein gelbes Pikrat aus. Dasselbe schmilzt bei 280° noch nicht und ist weit schwerer im Wasser löslich als die anderen Salze des Diguanazons.

Salpetersaures Silber gibt ein unbeständiges rotes Silbersalz. Ammoniakalische Silberlösung wird reduziert, wenn auch nicht ganz so schnell wie vom Monoguanazon.

Dihydrobenzochinondiguanazonchlorhydrat.



Reduziert man eine Lösung des Benzochinondiguanazonnitrates mit Zink und Salzsäure oder auch mit Zinnchlorür und Salzsäure, so wird die Lösung entfärbt. Man muss die Lösung im Vakuum eindunsten, da sonst Oxydation eintritt. Es scheiden sich hiebei farblose, derbe Krystalle ab. Schmelzpunkt ca. 223°; ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich im Alkohol und Äther.

Analyse:

0,1986 g Substanz gaben 0,2366 g CO_2 und 0,0982 g H_2O.
0,1425 g Substanz gaben 48,6 ccm N; t = 10°; B = 711.
0,2074 g Substanz gaben 0,2000 g Ag Cl.

Berechnet für $C_8N_8H_{14}2HCl$:	Gefunden:
C = 32,54	32,49
H = 5,42	5,50
N = 37,96	38,24
Cl = 24,06	23,85

Oxydiert man mittels Eisenchlorid wieder, so erhält man den ursprünglichen Körper in Form des Chlorhydrates wieder zurück.

Spaltung.

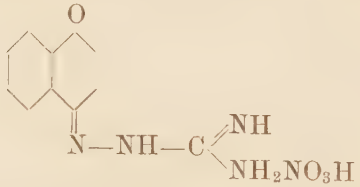
Kocht man das Benzochinodiguanazon mit verdünntem Aetzkali, so entweicht Ammoniak und es scheidet sich auf der Oberfläche eine geringe Menge Öl ab. Dasselbe wurde in Äther aufgenommen und nach dem Verdunsten desselben mittels Benzaldehyd als Benzalphenylhydrazin identifiziert.

Kondensation von einem Molekül Amidoguanidinnitrat auf ein Molekül α-Naphtochinon.

Zu einer Lösung von einem Molekül α-Naphtochinon[1]) (158 Mol.) in Sprit lässt man eine Lösung Amidoguanidinnitrat (137 Mol.) unter Zusatz weniger Tropfen Salpetersäure fliessen. Kocht man einige Minuten, so so scheidet sich das

α-Naphtochinonmonoguanazonnitrat

ab.



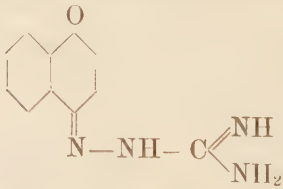
Es besteht aus feinen gelben Nadeln, die sich an der Luft allmählich braun färben; ziemlich schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Sp. ca. 253°.

Analyse:

0,1674 g Substanz gaben 38,6 ccm N; t = 17°; B = 722.

Berechnet für $C_{11}N_4OH_{10}NO_3H$:	Gefunden:
N = 25,27	25,33

α-Naphtochinonmonoguanazon.



Aus der Lösung des Nitrates fällt durch Ammoniak das α-Naphtochinonmonoguanazon in lachsroten Krystallen aus. Dasselbe ist

1) Das α-Naphtochinon wurde durch Oxydation von Naphtalin nach der Vorschrift von Miller Ψ 16, 417 dargestellt.

äusserst schwer löslich in Wasser, etwas leichter in Sprit und Methylalkohol. Zersetzung tritt bei 222° ein, während der Schmelzpunkt bei 233° liegt.

Analyse:

0,1426 g Substanz gaben 0,3239 g CO_2 und 0,0617 g H_2O.
0,1474 g Substanz gaben 34,0 ccm N; t = 16°; B = 723.

Berechnet für $C_{11}N_4OH_{10}$:	Gefunden:
C = 61,68	61,98
H = 4,67	4,81
N = 26,16	25,56

α-Naphtochinonmonoguanazonchlorhydrat.

Dunstet man eine Lösung des α-Naphtochinonmonoguanazons unter Zusatz von etwas Salzsäure ein, so scheidet sich das Chlorhydrat in gelben Nadeln ab. Dasselbe muss aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert werden, da sonst durch geringe Zersetzung Verlust an Salzsäure eintritt. Bei langem Liegen an der Luft verliert es seine Salzsäure gänzlich. Zersetzungspunkt ca. 235°.

Analyse:

0,1417 g Substanz gaben 27,6 ccm N; t = 12°; B = 726.
0,2318 g Substanz gaben 0,1320 g AgCl.

Berechnet für $C_{11}N_4OH_{10}HCl$:	Gefunden:
N = 22,35	22,08
Cl = 14,17	14,09

Versetzt man eine Lösung des Guanazons mit Schwefelsäure, so entsteht ein schwer lösliches gelbes Sulfat, welches bei ca. 260° sich zersetzt, aber bei 280° noch nicht schmilzt.

Das Guanazon gibt ein gelbes Pikrat, welches bei ca. 272° unscharf schmilzt.

Salpetersaures Silber gibt eine rote Fällung in der Lösung des Guanazons, wird aber fast augenblicklich reduziert.

Lässt man Reduktionsmittel auf das Guanazon einwirken, so wird die Lösung entfärbt; doch oxydiert sich dieselbe schon sehr leicht beim Eindunsten im Vakuum, da ja zur Lösung des Guanazons grosse Flüssigkeitsmengen nötig sind.

Spaltung.

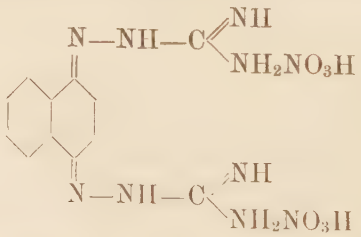
Zur Spaltung wurde das α-Naphtochinonmonoguanazon mit verdünntem Ätzkali gekocht. Es entweicht hiebei Ammoniak. Nach dem Ansäuern wurde ausgeäthert und der Ätherrückstand wiederholt aus heissem Wasser umkrystallisiert. Das Spaltungsprodukt wurde als α-Naphtol identifiziert.

Kondensation von zwei Molekülen Amidoguanidinnitrat auf ein Molekül α-Naphtochinon.

Lässt man zu einer Lösung von einem Molekül α-Naphtochinon eine Lösung von zwei Molekülen Amidoguanidinnitrat unter Zusatz von Salpetersäure einfliessen und erhitzt sodann zum Aufkochen, so scheidet sich beim Erkalten ein gelber Körper ab. Derselbe ist ein Gemenge von α-Naphtochinonmono- und Diguanozonnitrat. Zur Trennung wurde das Gemenge in Wasser gelöst und mittels Ammoniak das schwer lösliche Monoguanazon ausgefällt und heiss abfiltriert. Man kann entweder zur Krystallisation des Diguanazones stehen lassen oder besser, man fällt mittels Salpetersäure oder Schwefelsäure das α-Naphtochinondiguanazon als Nitrat resp. als Sulfat aus.

Die Ausbeute an Diguanazon ist äusserst schlecht. Aus 7,9 g Naphtochinon und 13,7 g Amidoguanidin wurden im besten Falle 3,5 g Disulfat erhalten.

α-Naphtochinondiguanazonhydrat.



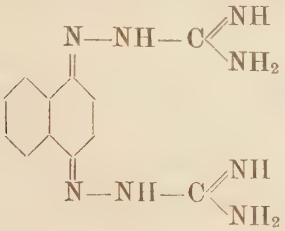
Dieses Nitrat ist ziemlich schwer löslich in Wasser, krystallisiert in gelbgrünen Nadeln, die bei 277° noch nicht schmelzen.

Analyse:

0,0692 g Substanz gaben 22,0 ccm N; t = 13°; B = 719.

Berechnet für $C_{12}N_8H_42NO_3H$:	Gefunden:
N = 35,35	35,51

α-Naphtochinondiguanazon.



Das α-Naphtochinondiguanazon bildet feine orangegelbe Nadeln. Dasselbe ist ungemein leicht löslich in Wasser und Sprit; seine Lösung kann jedoch auf dem Wasserbade nicht eingedunstet werden, da Zersetzung eintritt. Zur Analyse wurde reines Diguanazonsulfat in wässrigem Ammoniak gelöst und das ausgeschiedene Diguanazon bei 130° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Sp. ca. 262°.

Analyse:

0,1518 g Substanz gaben 0,2962 g CO_2 und 0,0894 g H_2O.
0,1290 g Substanz gaben 48,0 ccm N; t = 15°; B = 722.

Berechnet für $C_{12}N_8H_4$:	Gefunden:
C = 53,33	53,22
H = 5,18	6,54
N = 41,48	41,35

α-Naphtochinondiguanazonsulfat.

Dasselbe ist ungemein schwer löslich, ca. 0,2 g in 1 l Wasser. Es krystallisiert hieraus in schönen, feinen gelben Nadeln. Bei der Schmelzpunktbestimmung beobachtete ich, dass die hellgelbe Farbe bei ca. 130° verschwindet und in Orangegelb umschlägt. Später zersetzt sich das Sulfat und schmilzt bei ca. 262°. Diesen Farbenumschlag führte ich auf einen Gehalt an Krystallwasser zurück, was sich auch als richtig erwies.

Analyse:

0,1538 g Substanz gaben 37,0 ccm N; t = 18°; B = 720.
0,2020 g Substanz gaben 0,1138 g $BaSO_4$.
0,1710 g Substanz gaben 0,0214 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}N_8H_{14}H_2SO_4 + H_2O$:	Gefunden:
N = 26,66	26,29
H_2SO_4 = 23,33	23,69
H_2O = 1,28	1,28

Das α-Naphtochinondiguanazon gibt mit Pikrinsäurelösung ein gelbes, schwer lösliches Pikrat.

Lässt man Reduktionsmittel auf das Diguanazon einwirken, so wird die Lösung entfärbt und einmal gelang es auch, sehr wenig eines farblosen Körpers zu erhalten. Meistens trat jedoch schon beim Eindunsten im Vakuum Oxydation ein und der Körper erwies sich identisch mit dem aus dem Diguanazon durch Zusatz von Salzsäure erhaltenen Chlorhydrat.

Spaltung.

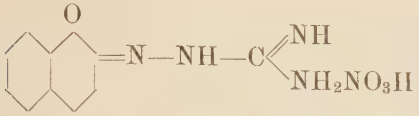
Beim Kochen mit konzentriertem Ätzkali wurde das Naphtochinondiguanazon nur sehr schwer angegriffen. Ich erwartete analog der Spaltung des Benzochinondiguanazons, welche Phenylhydrazin ergab, Naphtylhydrazin zu erhalten. Ich bekam aber Naphtalin, welches mit den Wasserdämpfen in den Rückflusskühler hinaufsublimiert war. Ausserdem hatte sich eine geringe Menge Substanz gebildet, die aus alkalischer Lösung in den Äther ging, aber absolut nicht identifiziert werden konnte.

Kondensation von einem Molekül Amidoguanidin auf ein Molekül β-Naphtochinon.

Die Kondensation erfolgt wie bei dem α-Naphtochinon, nur muss sehr darauf geachtet werden, dass das β-Naphtochinon [1]) rein ist und sich noch nicht zersetzt hat. Es empfielt sich daher, das β-Naphtochinon frisch darzustellen. Die Kondensation gibt nahezu die theoretische Ausbeute. Es bildet sich

1) Das β-Naphtochinon wurde dargestellt durch Reduktion von α-Nitroso-β-Naphtol. Man schlemmt 400 g Zinkstaub mit Wasser an. Sodann werden 100 g α-Nitroso-β-Naphtol in 1000 ccm von ca. 50proc. Schwefelsäure eingetragen, hierauf wird Eis hineingeworfen und unter Rühren im Verlauf einer halben Stunde der Zinkstaub eingetragen. Die Temperatur darf nicht über $+5^0$ steigen. Die Bildung von α-Amido-β-Naphtol zeigt sich an der auftretenden violetten Färbung. Nach einer weiteren halben bis ganzen Stunde wird von Zinkstaub abfiltriert und lässt man in eine gekühlte Lösung von zwei Molekülen Bichromat unter ständigem Rühren einlaufen. Dann wird rasch abfiltriert und gut von Säure ausgewaschen. Ausbeute 50 – 60 g β-Naphtochinon.

β-Naphtochinonmonoguanazonnitrat.



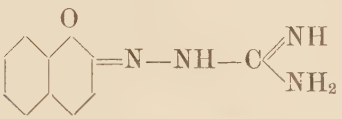
Dieses Nitrat bildet orangegelbe Nadeln, die ihren Zersetzungspunkt bei ca. 217° haben. Es ist in Wasser sehr leicht löslich, etwas schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther.

Analyse:

0,1391 g Substanz gaben 30,4 ccm N; t = 8°; B = 721.

Berechnet für $C_{11}N_4OH_{10}NO_3H$:	Gefunden:
N = 25,27	25,04

β-Naphtochinonmonoguanazon.



Durch Ammoniak fällt aus der Lösung des Nitrates das Guanazon in braunroten Krystallen aus. Dasselbe ist in Wasser und Sprit löslich, doch kann es aus diesen Lösungsmitteln nicht umkrystallisiert werden, da Zersetzung eintritt. Das Guanazon wurde daher durch Ausfällen aus wiederholt umkrystallisiertem Nitrate ausgefällt und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das Guanazon beginnt unter vollständiger Zersetzung bei 175—180° gelb zu sublimieren und schmilzt bei ca. 202°.

Analyse:

0,1310 g Substanz gaben 0,2955 g CO_2 und 0,0566 g H_2O.

0,0938 g Substanz gaben 22,0 ccm N; t = 12°; B = 721.

Berechnet für $C_{11}N_4OH_{10}$:	Gefunden:
C = 61,68	61,47
H = 4,67	4,79
N = 26,16	26,39

β-Naphtochinonmonoguanazonchlorhydrat.

Löst man das α-Naphtochinonmonoguanazon in Alkohol und gibt einige Tropfen Salzsäure zu, schichtet sodann Äther darauf, so fällt das Chlorhydrat in schönen orangegelben Nadeln aus (auf demselben Wege kann das Nitrat rein dargestellt werden). Leicht löslich in Wasser, wenig in Sprit, unlöslich in Äther. Zersetzungspunkt ca. 278°.

Analyse:

0,2996 g Substanz gaben 0,1736 g AgCl.

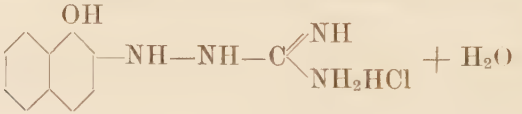
0,1462 g Substanz gaben 29,8 ccm N; t = 11°; B = 711.

Berechnet für $C_{11}N_4OH_{10}HCl$:	Gefunden:
Cl = 14,17	14,33
N = 22,35	22,71

Das β-Naphtochinonmonoguanazon bildet ein gelbes, in Wasser schwer lösliches Pikrat, das sich bei ca. 260° zersetzt. Durch Silbernitratlösung fällt anfangs ein rotes Silbersalz, wird aber fast momentan reduziert.

Reduziert man eine Lösung des Nitrates oder Chlorhydrates von β-Naphtochinonmonoguanazon mit Zinnchlorür und Salzsäure und dunstet im Vakuum über Schwefelsäure und Natronkalk ein, so scheiden sich fast farblose Nadeln ab von

Dihydro-β-Naphtochinonmonoguanazonchlorhydrat.



Analyse:

0,1880 g Substanz gaben 0,3376 g CO_2 und 0,0996 g H_2O.

0,1830 g Substanz gaben 33,6 ccm N; t = 11°; B = 700.

0,2128 g Substanz gaben 0,1132 g Ag Cl.

Berechnet für $C_{11}N_4OH_{12}HCl + H_2O$:	Gefunden:
C = 48,79	49,23
H = 5,54	5,91
N = 20,70	20,13
Cl = 13,12	13,16

Die Krystallwasserbestimmung konnte nicht ausgeführt werden, da die Substanz schon beim Erhitzen im Toluolbade verkohlte.

Spaltung.

Drei Gramm β-Naphtochinonmonoguanazonnitrat wurden in 200 ccm Wasser gelöst und 60 g festes Ätzkali zugefügt. Das Guanazon fällt als fein verteilter Niederschlag aus, der sich allmählich unter Zersetzung klar auflöst. Es entweicht hiebei Ammoniak und nach mehrstündigem Kochen scheidet sich ein gelber Körper ab. Derselbe löst sich beim Verdünnen mit Wasser auf, es fällt aber beim Ansäuren wieder ein

Niederschlag aus. Die ganze Flüssigkeit mitsamt dem Niederschlage wurde ausgeäthert und es liessen sich im Ätherrückstande geringe Mengen α-Naphtol nachweisen. Der Niederschlag aus der sauren Lösung ist in Sprit, Eisessig, Azeton leicht löslich, fast unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin, kann aber aus obigen Lösungsmitteln hiedurch nicht ausgefällt werden.

Zur Reinigung wurde der Körper in Ammoniak gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt, dann in Sprit gelöst und durch Zusatz von alkoholischer Ätznatronlösung als Natriumsalz gefällt.

Natriumsalz des Körpers $C_{11}N_3H_7O$.

Das Natriumsalz liefert feine, gelbgrüne Krystalle. Dieselben sind ungemein hygroskopisch.

Analyse:

0,2376 g Substanz gaben 0,0769 g Na_2SO_4.

Berechnet für $C_{11}N_3H_6Na$:	Gefunden:
Na = 10,50	10,48

Ein Versuch, mittels Jodäthyl auf das Natriumsalz einzuwirken, schlug leider fehl.

Aus dem Natriumsalze wurde die freie Basis mittels verdünnter Schwefelsäure frei gemacht und abermals aus Sprit umkrystallisiert. Die rote Spritlösung floresziert grün.

Der Körper $C_{11}N_3H_7O$.

Die Analyse ergab, obwohl der Körper bis zur Gewichtskonstanz getrocknet worden war, fast regelmässig $^1/_2$—1 % Wasserstoffgehalt zu viel. Sp. ca. 250°.

Analyse:

0,1076 g Substanz gaben 0,2626 g CO_2 und 0,0398 g H_2O.
0,0886 g Substanz gaben 17,6 ccm N; t = 20°; B = 717.

Berechnet für $C_{11}N_3H_7O$:	Gefunden:
C = 67,00	66,78
H = 3,55	4,11
N = 21,31	21,41

Silbersalz des Körpers $C_{11}N_3H_7O$.

Versetzt man die alkoholische Lösung des Körpers $C_{11}N_3H_7O$ mit einer Lösung von Silbernitrat, so fällt ein orangegelbes Silbersalz aus;

dasselbe kann nicht umkrystallisiert werden. (Der Körper reduziert Silber nicht.) Beim Abrauchen muss man äusserst vorsichtig zu Werke gehen, da das Silbersalz explosiv ist.

Analyse:

0,2350 g Substanz gaben 0,0836 g Ag.

Berechnet für $C_{11}N_3H_6OAg$:	Gefunden:
Ag = 35,52	35,57

Barytsalz des Körpers $C_{11}N_3H_7O$.

Versetzt man eine Lösung des Natriumsalzes mit Chlorbarium, so fällt ein weisslichgelbes Barytsalz aus, doch eignet sich dasselbe nicht zur Analyse, da es nach dem Trocknen beim Zerreiben im Achatmörser zusammenklebte.

β-Naphtochinon mit zwei Molekülen Amidoguanidinnitrat zu kondensieren, ergab keine gewünschten Resultate. Es bildete sich stets das Monoguanazon des β-Naphtochinons.

Chinonoximguanazon.

Lässt man Chinonoxim[1]) und Amidoguanidinnitrat unter den gleichen Bedingungen wie früher auf einander einwirken, so entsteht ein Kondensationsprodukt. Dasselbe verschmiert äusserst leicht und fällt gleich einem schmutzigbraunen Sande aus. Löslich in Wasser, Alkalien und auch Säuren. Zur Reinigung wurde in Natronlauge gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Der Körper fällt dann als feines, gelbes Pulver aus, welches unter vorheriger Zersetzung bei ca. 236° schmilzt.

Die Analyse ergab keine entsprechenden Resultate, da nach dem Umkrystallisieren sowohl der Kohlenstoff- als auch der Stickstoffgehalt immer niedriger wurden. Es tritt also evident Zersetzung ein.

Salpetersaures Silber fällt ein rotes Silbersalz, das jedoch momentan reduziert wird. Um Salze zu erhalten, wurde das Kondensationsprodukt mit konzentrierter Salzsäure oder Salpetersäure gelöst. Es entweicht in beiden Fällen NO_2 und es hinterbleibt ein wasserlöslicher roter Körper, der bei ca. 230° verpufft.

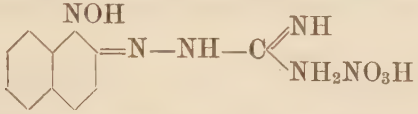
---

1) Das Chinonoxim wurde nach der Vorschrift von Bridge, Ann. 277, 85, dargestellt, nur mit dem Unterschiede, dass es nicht in Aether aufgenommen, sondern in Benzol gelöst mit Ligroin ausgefällt wurde.

Kondensation von Amidoguanidinnitrat mit α-Nitroso-β-Naphtol.

Löst man ein Molekül α-Nitroso-β-Naphtol[1]) (Mol. 173) in wenig Alkohol und lässt in der Siedehitze eine Lösung von einem Molekül Amidoguanidinnitrat (Mol. 137), welcher mehrere Tropfen reiner konzentrierter Salpetersäure hinzugefügt sind, einfliessen, so entsteht nach dem Kochen ein gelber Körper. Der Zusatz von Salpetersäure ist unbedingt notwendig, da sonst keine Kondensation eintritt. Das rohe Kondensationsprodukt schmilzt zwischen 140 und 145° und erwies sich als

α-Nitroso-β-Naphtolguanazonnitrat.



Zur Analyse wurde vorsichtig in Sprit gelöst und mittels Äther oder Ligroin ausgefällt.

Analyse:

0,1314 g Substanz gaben 0,2176 g CO_2 und 0,0505 g H_2O.
0,1676 g Substanz gaben 42,4 ccm N; t = 10°; B = 730.

Berechnet für $C_{11}N_5OH_{11}NO_3H$:	Gefunden:
C = 45,20	45,16
H = 4,10	4,27
N = 28,76	29,08

Das freie α-Nitroso-β-Naphtolguanazon konnte, obwohl die alkoholische Lösung des Nitrates auf Zusatz von Ammoniak sich rot färbte — was auf dessen Bildung hinweist —, nicht erhalten werden, da der Körper nicht ausfiel und beim Eindunsten Zersetzung eintrat.

Will man das α-Nitroso-β-Naphtolguanazon aus Wasser umkrystallisieren, so löst er sich beim Kochen auf, fällt aber momentan in der Siedehitze wieder aus und zeigt einen Schmelzpunkt, der um 100° höher ist als früher. Sp. ca. 240—248°.

In der Mutterlauge liess sich nach dem Eindunsten mittels Natronlauge Ammoniak nachweisen und mittels Schwefelsäure sowie Eisenvitriol Salpetersäure. Es ist daher beim Kochen mit Wasser Ammoniumnitrat abgespalten worden. Auch ganz geringe Mengen Kohlensäure

1) α-Nitroso-β-Naphtol wurde nach der Vorschrift von Henriques & Hinski, Ber. 18, 705, dargestellt.

liessen sich bei anhaltendem Kochen mit Wasser nachweisen. Der Körper hat die empirische Zusammensetzung $C_{11}N_4H_8$.

Zur Analyse wurde das α-Nitroso-β-Naphtolguanazonnitrat zwei Stunden lang mit Wasser gekocht, dann in konzentrierter Salzsäure gelöst und mit viel Wasser ausgefällt. Diese Operation wurde zweimal wiederholt, sodann der Körper aus Alkohol umkrystallisiert. Während das α-Nitroso-β-Naphtolguanazonnitrat in Alkohol sehr leicht löslich ist, löst sich dieser Körper darin nur schwer auf und bildet beim Erkalten schöne gelbe Krystalle.

Analyse:

0,1328 g Substanz gaben 0,3020 g CO_2 und 0,0506 g H_2O.
0,1224 g Substanz gaben 29,4 ccm N; t = 15,5°; B = 720.

Berechnet für $C_{11}N_4OH_8$:	Gefunden:
C = 62,26	62,01
H = 3,77	4,23
N = 26,46	26,56

Mit konzentrierter Salzsäure entsteht das Chlorhydrat.

Chlorhydrat des Körpers $C_{11}N_4OH_8$.

Löst man den Körper in konzentrierter Salzsäure auf, so scheidet sich ein gelbes Chlorhydrat in langen Nadeln ab. Dasselbe geht langsam in ein rotes Salz über, welches mehr würfelförmig aussieht. Die beiden Salze ergaben bei der Analyse fast die gleichen Resultate.

Analyse des gelben Salzes:

0,1952 g Substanz gaben 0,1152 g AgCl.

Berechnet für $C_{11}N_4OH_8HCl$:	Gefunden:
Cl = 14,28	14,60

Analyse des roten Salzes:

0,2876 g Substanz gaben 0,1603 g AgCl.
0,2854 g Substanz gaben 56,2 ccm N; t = 9°; B = 726.

Berechnet für $C_{11}N_4OH_8HCl$:	Gefunden:
Cl = 14,28	14,02
N = 22,53	22,59

Sowohl das gelbe als auch das rote Chlorhydrat kann nicht ausgewaschen werden, da durch Wasser oder Alkohol sofortiger Verlust an Salzsäure eintritt.

Nitrat des Körpers $C_{11}N_4H_8$.

Mit konzentrierter Salpetersäure entsteht aus oben erwähntem Körper das Nitrat. Auch dieses kann nicht ausgewaschen werden, da es sofort Salpetersäure verliert. Dasselbe geschieht bei längerem Liegen an der Luft oder im Vakuum.

Analyse:

0,0888 g Substanz gaben 21,0 ccm N; t = 14°; B = 711.

Berechnet für $C_{11}N_4OH_8NO_3H$:	Gefunden:
N = 25,45	26,00

Fügt man zu der alkoholischen Lösung Silbernitrat, so fällt ein gelbes Silbersalz aus. Dasselbe konnte nicht analysiert werden, da es explodierte.

Reduktion des Körpers $C_{11}N_4OH_8$.

Lässt man Reduktionsmittel auf die salzsaure Lösung des Körpers einwirken, so wird dieselbe entfärbt. Ein Versuch, mit Zink und Salzsäure zu reduzieren, führte zu keinem Resultate, da das Reduktionsprodukt am Zinkstaub haften blieb. Mit Zinnchlorür und Salzsäure liess sich der Körper ziemlich leicht reduzieren. Beim Eindunsten im Vakuum krystallisiert sodann eine farblose Substanz aus. Dieselbe ist in Wasser leicht löslich und fällt auf Zusatz von Salzsäure wieder aus. Der so erhaltene Körper enthält keinen Sauerstoff mehr; er oxydiert sich beim Liegen an der Luft. Schmelzp. unter Zersetzung 255°.

Salzsaures Reduktionsprodukt des Körpers $C_{11}N_4OH_8$.

Analyse:

0,1624 g Substanz gaben 0,3332 g CO_2 und 0,0750 g H_2O.
0,2090 g Substanz gaben 44,0 ccm N; t = 11°; B = 722.
0,1754 g Substanz gaben 0,1086 g AgCl.

Berechnet für $C_{11}N_4H_{10}HCl$:	Gefunden:
C = 56,29	55,96
H = 4,69	5,13
N = 23,88	23,82
Cl = 15,13	15,32

Löst man dieses Reduktionsprodukt in wenig Wasser auf und versetzt es dann mit Ammoniak, so fällt ein gelber Körper in Flocken aus. Noch besser ist ein Zusatz von Eisenchlorid, da ein grosser

Überfluss desselben nahezu quantitativ den Körper ausfällt. Der Körper ist sehr leicht löslich in Alkohol und krystallisiert in feinen sternförmig geordneten Nadeln; etwas schwerer löslich in Benzol, fast unlöslich in Azeton. Sp. 201°. Auch dieser Körper enthält keinen Sauerstoff. Die empirische Formel ist folgende:

Körper $C_{11}N_4H_8$.

Analyse:

0,1718 g Substanz gaben 0,4212 g CO_2 und 0,0684 g H_2O.
0,2482 g Substanz gaben 64,0 ccm N; t = 12; B = 705.

Berechnet für $C_{11}N_4H_8$:	Gefunden:
C = 67,24	66,87
H = 4,08	4,42
N = 28,57	28,34

Mit konzentrierter Salz- und Salpetersäure entstehen Salze, die ihre Säure leicht verlieren.

Chlorhydrat des Körpers $C_{11}N_4H_8$.

Analyse:

0,2456 g Substanz gaben 0,1480 g AgCl.
0,1468 g Substanz gaben 30,0 ccm N; t = 11°; B = 710.

Berechnet für $C_{11}N_4H_8HCl$:	Gefunden:
Cl = 15,26	14,91
N = 24,08	22,74

Nitrat des Körpers $C_{11}N_4H_8$.

Analyse:

0,2166 g Substanz gaben 51,4 ccm N; t = 8°; B = 711.

Berechnet für $C_{11}N_4H_8NO_3H$:	Gefunden:
N = 27,00	26,79

Versetzt man die alkoholische Lösung des Körpers $C_{11}N_4H_8$ mit salpetersaurer Silberlösung, so fällt ein gelbes Silbersalz flockig nieder. Beim Erhitzen ist dasselbe explosiv.

Während der Körper $C_{11}N_4OH_8$ gegen Permanganat äusserst beständig ist und mit Kalilauge ein Salz bildet, ist dieser Körper $C_{11}N_4H_8$ nicht ganz so beständig und bildet kein Kalisalz. Mit beiden Körpern wurden Spaltungsversuche angestellt. Sie erwiesen sich

beide äusserst beständig gegen konzentrierte Kalilauge, erst nach 24stündigem Kochen entwich kein Ammoniak mehr und war demnach die Zersetzung vollendet. Die alkalische Lösung konnte ausgeäthert werden, allein nach dem Verdunsten des Äthers war es ganz unmöglich, den Rückstand, der einen naphtolartigen Geruch aufwies, in irgend einer Weise zu identifizieren.

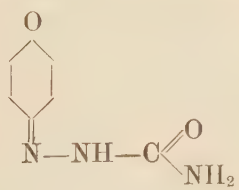
Semikarbazone.

Kondensation von einem Molekül Semikarbazid auf ein Molekül Benzochinon.

Zu einer Lösung von einem Molekül Chinon (108 Mol.) in Sprit lässt man ein Molekül salzsaures Semikarbazid[1]) (111,5 Mol.) in der Siedehitze einfliessen. Man kondensiert am besten ohne jeden Zusatz von Natriumazetat, da das Chinon äusserst leicht ein verschmiertes Kondensationsprodukt liefert, wenn Natriumazetat vorhanden.

Bei der Kondensation entstehen zwei Körper, von denen der eine in Wasser, Sprit und Azeton ungemein leicht löslich ist, während der andere in diesen Lösungsmitteln ganz unlöslich ist. Der lösliche Körper bildet feine gelbgefärbte Nadeln, der unlösliche mehr würfelförmig aussehende Kryställchen. Zur Trennung wurden die Körper mit Azeton ausgekocht und der lösliche mit Ligroin ausgefällt. Der Körper schmilzt bei ca. 172°. Er erwies sich als

Benzochinonmonosemikarbazon.



Analyse:

0,1068 g Substanz gaben 0,1994 g CO_2 und 0,0419 g H_2O.
0,1700 g Substanz gaben 38,6 ccm N; t = 10°, B = 712.

---

1) Das Semicarbazid wurde nach der Vorschrift von Stange; Thiele und Stange, Ann. 283, 79, dargestellt.

Berechnet für $C_7N_3O_2H_7$:	Gefunden:
C = 50,90	50,92
H = 4,24	4,36
N = 25,45	25,43

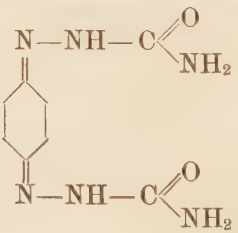
Der in Aceton unlösliche Körper wurde in Natronlauge gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt. Hiebei fiel der Körper so fein verteilt aus, dass er immer, auch nach dem Absitzen, durchs Filter ging. Ein anderes Lösungsmittel war nicht zu finden.

Die Analyse des Körpers deutete darauf hin, dass er ein Kondensationsprodukt von zwei Molekülen Semikarbazid auf ein Molekül Chinon sein könnte.

Kondensation von zwei Molekülen Semikarbazid auf ein Molekül Benzochinon.

Auf die Schwerlöslichkeit des oben erwähnten Körpers fussend, liess ich zu einem Molekül Chinon, das in sehr viel überschüssigem Sprit gelöst war, zwei Moleküle salzsaures Amidoguanidin einfliessen. Es entstand eine geringe Gasentwicklung, die gelbe Lösung schlug in Rot um und ein roter Körper fiel als feines, krystallines Pulver aus. Nachdem der Körper zuerst mit Sprit und dann mit Äther gewaschen war, zeigte er nach dem Trocknen denselben Schmelzpunkt wie der früher erwähnte, nämlich ca. 243°.

Benzochinondisemikarbazon.



Das, wie oben erwähnt, erhaltene Kondensationsprodukt wurde ohne weiteres zur Analyse gebracht.

Analyse:

0,1427 g Substanz gaben 0,2266 g CO_2 und 0,0606 g H_2O.
0,1890 g Substanz gaben 65,4 ccm N; t = 21°; B = 719.

Berechnet für $C_8N_6O_2H_{10}$:	Gefunden:
C = 43,24	43,29
H = 4,50	4,71
N = 37,83	37,22

Während die Ausbeute bei dem Benzochinonmonosemikarbazon infolge seiner leichten Löslichkeit und infolge der Bildung des Disemikarbazons nur 50% der Theorie beträgt, ist dieselbe bei der Darstellung des Disemikarbazons fast quantitativ.

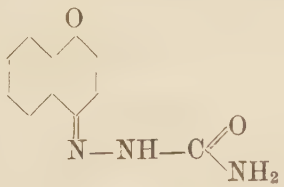
Spaltung.

Die Spaltung der Semikarbazone verläuft analog der der Guanazone, nur dass dieselbe viel leichter von statten geht. Erhitzt man das Benzochinonmonosemikarbazon mit wässrigem Ätzkali, so entweicht Ammoniak und es bildet sich fast quantitativ Phenol, welches als Bromphenol identifiziert wurde. Spaltet man in gleicher Weise das Benzochinondisemikarbazon, so bildet sich Phenylhydrazin, wenn auch nicht quantitativ. Dasselbe wurde mittels seiner Benzaldehydverbindung nachgewiesen.

Kondensation von einem Molekül Semikarbazid auf ein Molekül α-Naphtochinon.

Die Kondensation liefert quantitativ einen in Wasser und Sprit unlöslichen, gelben Körper. Derselbe bildet aus Eisessig schöne, grünlichgelbe Krystalle, die unter vorheriger Zersetzung bei ca. 247° schmelzen. Der Körper erwies sich als

α-Naphtochinonmonosemikarbazon.



Analyse:

0,0972 g Substanz gaben 0,2176 g CO_2 und 0,0410 g H_2O.

0,1110 g Substanz gaben 19,6 ccm N; t = 11°; B = 714.

Berechnet für $C_{11}N_4O_3H_9$:	Gefunden:
C = 61,39	61,18
H = 4,26	4,64
N = 19,53	19,43

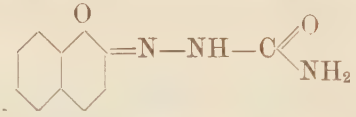
Es war nicht möglich, ein α-Naphtochinondisemikarbazon zu erhalten; sowohl der Versuch, in ein bereits gebildetes Monosemikar-

bazon noch ein Semikarbazid einzuführen, misslang, als auch jener, bei gleichzeitiger Einwirkung von zwei Molekülen salzsaurem Semikarbazid auf ein Molekül α-Naphtochinon das Diprodukt zu erhalten.

Kondensation von einem Molekül Semikarbazid auf ein Molekül β-Naphtochinon.

Das Kondensationsprodukt ist löslich in Alkohol und kann aus dieser Lösung mittels Wasser ausgefällt werden. Mit Eisessig bildet es ein unbeständiges Acetat. Es sind dies feine, dunkelrote Nadeln, die aber bereits beim Auswaschen mit Äther sowie beim Trocknen auf Thon ihre Essigsäure verlieren, so dass dieselbe nicht bestimmt werden konnte. Aus Sprit umkrystallisiert, bildet das Kondensationsprodukt feine goldgelbe Blättchen, deren Zersetzungspunkt bei ca. 184° liegt.

β-Naphtochinonmonosemikarbazon.



Analyse:

0,1138 g Substanz gaben 0,2557 g CO_2 und 0,0464 g H_2O.

0,0934 g Substanz gaben 16,0 ccm N; t = 7°; B = 712.

Berechnet für $C_{11}N_3O_2H_9$:	Gefunden:
C = 61,39	61,28
H = 4,26	4,53
N = 19,53	19,46

Ein β-Naphtochinondisemikarbazon konnte ebnsowenig erhalten werden wie bei dem analogen Guanazon.

Spaltung.

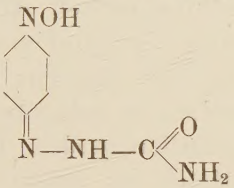
Sowohl das α- wie das β-Naphtochinonmonosemikarbazon spaltet äusserst leicht. Beim Kochen mit Ätzkali entweicht Ammoniak und es kann nach dem Ansäuren ausgeäthert werden. In beiden Fällen wurde der Rückstand wiederholt aus Wasser umkrystallisiert und erwies sich derselbe als α-Naphtol. Die Ausbeute am Naphtol ist beim α- wie beim β-Naphtochinonmonosemikarbazon nahezu quantitativ.

Kondensation von Semikarbazid mit Chinonoxim.

Die Kondensation muss mit äusserster Sorgfalt vorgenommen werden; das Chinonoxim muss unbedingt frisch dargestellt sein, da

sonst Verschmierung eintritt. Man lässt zu der Oximlösung in Sprit die wässrige Lösung von salzsaurem Semikarbazid schliessen. Sobald sich die geringste Bildung eines Niederschlages zeigt, entfernt man sofort die Flamme und kühlt mit Eis. Das Kondensationsprodukt ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther, löslich in Eisessig, aus welchem es langsam als feines, gelbes Pulver ausfällt. Um dasselbe krystallin zu erhalten, wurde die Eisessiglösung in viel Wasser einfiltriert, wobei sich der Körper in feinen bräunlichgelben Nadeln vom Zersetzungspunkte ca. 238° abschied. Es erwies sich als

Chinonoximsemikarbazon.



Analyse:

0,1064 g Substanz gaben 0,1802 g CO_2 und 0,0466 g H_2O.

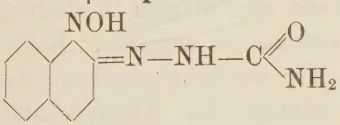
0,0682 g Substanz gaben 19,0 ccm N; t = 12°; B = 721.

Berechnet für $C_7N_4O_2H_8$:	Gefunden:
C = 46,66	46,19
H = 4,44	4,86
N = 31,11	31,35

Kondensation von Semikarbazid mit α-Nitroso-β-Naphtol.

Das Kondensationsprodukt ist ein gelber sehr beständiger Körper. Derselbe ist in Alkohol löslich und kann aus diesem Lösungsmittel mit Wasser wieder ausgefällt werden. Er bildet feine, gelbe Nadeln, die bei ca. 189° schmelzen.

α-Nitroso-β-Naphtolsemikarbazon.



Analyse:

0,1920 g Substanz gaben 0,4038 g CO_2 und 0,0793 g H_2O.

0,2458 g Substanz gaben 54,8 ccm N; t = 9°; B = 716.

Berechnet für $C_{11}N_4O_2H_{10}$:	Gefunden:
C = 57,39	57,35
H = 4,35	4,58
N = 25,00	25,24

Mit diesem Semikarbazon wurden folgende Reduktionsversuche angestellt:

Erhitzt man in Wasser suspendiertes Semikarbazon und gibt zu dieser Flüssigkeit Salzsäure, so geht ein Teil unter Bildung eines Chlorhydrates in Lösung. Fügt man nun zu dieser Lösung Zinnchlorür, so wird das Semikarbazon fast momentan reduziert. Man muss schleunigst filtrieren, da andernfalls das Reduktionsprodukt ausfällt und später von der vorhandenen Schmiere kaum mehr zu trennen ist. Besser verfährt man, indem man das α-Nitroso-β-Naphtolsemikarbazon in Alkohol löst und diese Lösung mit Salzsäure und Zinnchlorür reduziert. Die Reduktion verläuft schwerer als die in wässriger Lösung. Sodann giesst man die Spritlösung in viel Wasser, wobei sich das Reduktionsprodukt nach längerem Stehen abscheidet. Das so erhaltene Reduktionsprodukt ist keineswegs rein und muss abermals in Sprit gelöst und reduziert werden. Hierauf kann man es aus Sprit, in dem es leicht löslich ist, umkrystallisieren. Schmilzt bei 280° noch nicht.

Das Reduktionsprodukt enthält weder Zinn noch Salzsäure und liefert die empirische Formel

$$C_{11}N_3H_9O.$$

Analyse:

0,1376 g Substanz gaben 0,3342 g CO_2 und 0,0628 g H_2O.

0,1016 g Substanz gaben 19,2 ccm N; t = 11°; B = 724.

Berechnet:	Gefunden:
C = 66,33	66,24
H = 4,52	5,07
N = 21,10	21,45

Da sich im allgemeinen die Semikarbazone leichter spalten als die Guanazone, so wurden sowohl mit dem normalen α-Nitroso-β-Naphtolsemikarbazon als auch mit obigem Reduktionsprodukte Versuche angestellt, Spaltungsprodukte zu erhalten. Beide Substanzen lieferten aber keine Resultate. Aus der alkoholischen Lösung ging zwar etwas in den Äther, doch konnte der Ätherrückstand nicht identifiziert werden. Derselbe löste sich in Säuren auf und ich versuchte, mittels einer wässrigen Lösung von Benzaldehyd eine Verbindung zu erhalten, welche zur Identifizierung führen könnte. Aber auch dies führte zu keinem Resultate.

Sämmtliche Semicarbazone sind in Natronlauge löslich und können mittels verdünnter Schwefelsäure wieder ausgefällt werden.